

超臨界水処理を利用した廃有機物の燃焼技術の検討

日大生産工(院) ○小山 勇氣 日大生産工(院) 熊谷 耕一
日大生産工 野村 浩司 日大生産工 山崎 博司 日大生産工 氏家 康成

1. 緒言

廃有機物から超臨界水処理技術を用いて得られる燃料の燃焼技術は、化石燃料の枯渇問題および廃棄物による環境破壊の問題を解決する技術の一つと考えられる。超臨界水処理で廃有機物を分解すると、排出物として水素、一酸化炭素、二酸化炭素、低炭素数のヒドロカーボンなどが得られる。本研究の目的は、これら超臨界水処理により排出される可燃性物質の燃焼技術の確立である。本報では、高温高压状態で水-有機物の反応、および連続的に有機物の超臨界水処理を行うことのできる装置の開発・作動試験結果について報告する。前者については、水-有機物の反応が起こる温度・蒸気圧測定実験を行った。後者については、製作した連続超臨界水処理装置を作動させ、水-有機物の反応過程を温度測定結果から推察した。模擬廃有機物として正デカンを使用した。

2. 実験装置および方法

2.1 反応温度・蒸気圧測定実験

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。実験装置は、参照用試料容器、試料容器、電気ヒータ、K 種熱電対、温度調節器、圧力センサ、データレコーダ、コンピュータおよびスライダックにより構成されている。試料容器内にデカンおよび水を投入し、電気ヒータで 5.14×10^{-3} K/min の温度上昇率で加熱を行い、温度履歴および圧力履歴のデータを収集した。デカンと水で容器内を満たした後、温度上昇による容器内の圧力上昇を利用し、バルブから空気と水を抜くことで、容器内の空気を排除した。参照用試料容器が一定の温度上昇率で加熱されるように電気ヒータを制御した。

2.2 連続超臨界水処理装置の開発

2.2.1 実験装置

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。実験装置は、反応管、2 本の予備加熱管、電気ヒータ、2 台の高圧ポンプ、冷却管および計測装置から構成されている。

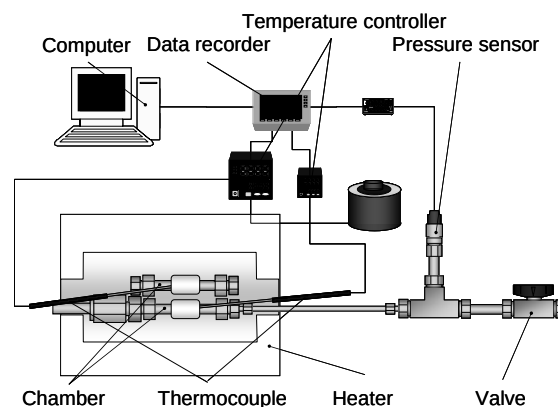


Fig.1 The experimental apparatus for reaction temperature and pressure measurements.

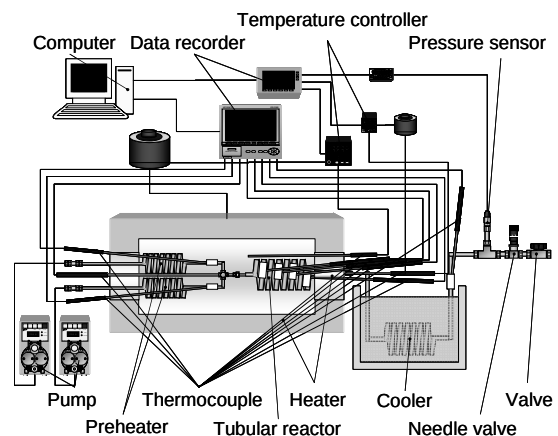


Fig.2 The experimental apparatus for continuous supercritical water reaction.

反応管には直径 6.4 mm のステンレス管を用い、実験装置全体を小さくするためにスパイラル状に巻いた。予備加熱管には直径 3.2 mm のステンレス管を、冷却管には直径 6.4 mm のステンレス管を用い、反応管と同じようにスパイラル状にした。燃料および水を圧送するポンプには水の臨界点(646 K, 22.1 MPa)を考慮し、最大吐出圧力 35 MPa の高圧ポンプを用いた。高圧ポンプから一定流量で水およびデカンをそれぞれの予備加熱管に送

る。予備加熱管は、水およびデカンの温度が反応管の設定温度に達するまで加熱するために設置した。本報では、電気ヒータ内の雰囲気温度を 573 K に設定して反応管および予備加熱管の加熱を行い、5 点の温度を測定・記録した。冷却管は循環水で冷却されており、反応管を通過した混合気を 373 K 以下に冷却できるようになっている。処理後の混合気を冷却することで、水および高沸点炭化水素の液化、および耐熱 373 K である圧力センサの保護を行う。圧力・流量調整には微小流量制御ニードルバルブを用いた。

計測装置は K 種熱電対および圧力センサから構成されている。K 種熱電対は水およびデカンの予備加熱管出口、混合部、反応管 3 箇所、反応管出口、冷却管出口温度、および電気ヒータ内温度の計測に用いた。電気ヒータの温度調節には、電気ヒータ内温度を用いた。混合部から反応管出口までの熱電対の設置位置は、混合部から測定位置#1 まで 233 mm、測定位置#1 から#2 および#2 から#3 は 482 mm で等間隔に、測定位置#3 から反応管出口まで 322 mm である。圧力センサは耐熱温度が 373 K であるため、その温度以下となる冷却部の後流に設置した。

2.2.2 実験パラメータおよび実験条件

実験パラメータは総流量、混合比、電気ヒータ内温度および反応管内圧力とした。本報では、電気ヒータ内温度 T_0 を飽和蒸気圧測定結果よりイオン積の影響により最も反応が活発になったと考えられる温度近傍の 573 K とした。圧力は 8 MPa とした。水の流量は 4.0 cc/min で一定とした。

3. 実験結果および考察

3.1 反応温度・蒸気圧測定実験

Fig.3 に、デカン-水混合液の温度と蒸気圧の関係を調べた結果の一例を示す。室温・大気圧において、デカン 28.6 vol%, 水 71.4 vol% の混合液である。温度の上昇に伴い、圧力が上昇することがわかる。560 K 付近において吸熱反応が起こっていることが確認できた。デカンと水の混合比を変化させ、吸熱反応が起こった温度と圧力の関係を調べた結果を Fig.4 に示す。反応圧力が反応温度の関数になっていることがわかる。これは、反応管内の圧力が水の蒸気圧に強く依存しているからである。Fig.5 はデカン体積割合と吸熱反応が起こった温度の関係を、Fig.6 はデカン体積割合と吸熱反応による温度降下幅の関係をそれぞれ示している。反応温度は 560 ~ 610 K の間

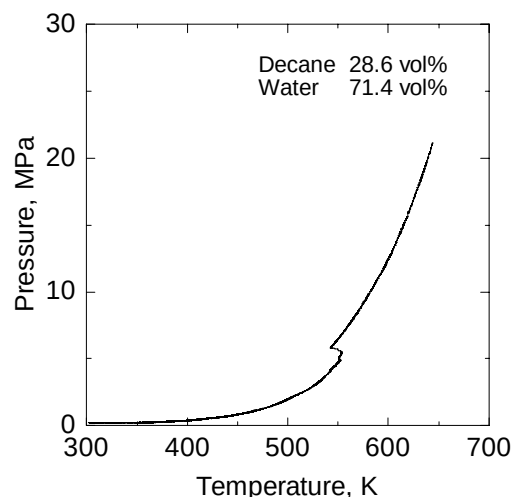


Fig.3 Relationship between pressure and temperature.

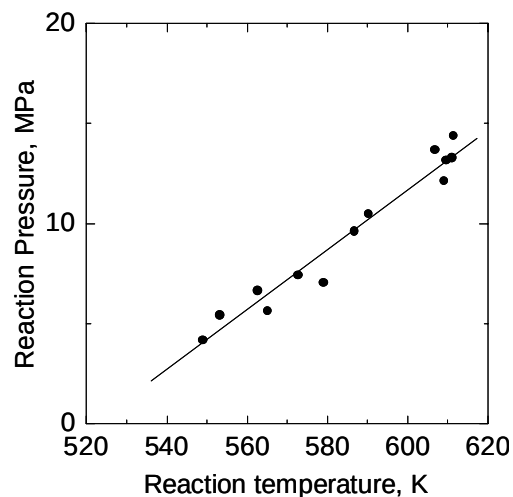


Fig.4 Relationship between reaction temperature and pressure.

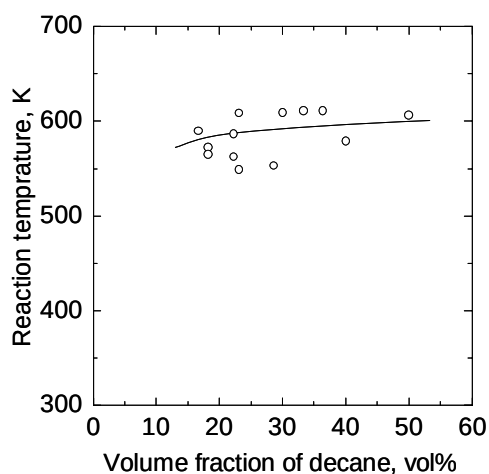


Fig.5 Effect of decane volume fraction on reaction temperature.

で起きていることがわかる。この温度範囲で水は亜臨界状態であり、水のイオン積が最大となる温度近傍である。イオン積が大きくなることで加水分解が活発となり、反応が起こったと考えられる。温度降下幅はデカンの割合が 28.6 vol% のとき 10.8 K で最大となっており、吸熱反応が最も活発であることが推察される。反応が起こった圧力は 5 ～15 MPa の範囲であることが確認された。

3.2 量論比

デカン—水の加水分解の量論比(体積割合)の計算を行った結果、デカン—水の反応で二酸化炭素と水素のみが発生すると仮定した場合、量論比はデカン 39.3 vol%—水 60.7 vol% の体積割合のときである。一酸化炭素と水素のみが発生すると仮定した場合、量論比はデカン 56.4 vol%—水 43.6 vol% のときである。水素が発生する反応では吸熱反応が起こり、圧力一定のままで温度が下がるため、Fig.6 において温度降下幅が最も大きいデカン 28.6 vol%—水 71.4 vol% の割合のとき、デカンの分解反応が最も活発であったと考えられる。このことより、量論比よりも水を過剰に投入することで吸熱反応を促進させることができると考えられる。

3.3 連続超臨界水処理装置の作動試験

開発した連続超臨界水処理装置が正常に作動することの確認を行った。まず、試料を流さない状態で予備加熱管および反応管を加熱して温度分布を測定し、試料を流しての実験で反応管内の現象を推察するための基準温度分布として利用した。管内を空にした状態で電気ヒータ内の雰囲気温度を 573 K に制御し、全ての測定位置において温度測定を行った。その結果、電気ヒータ出口温度が他の位置より 60 K 程度低いことがわかった。原因として、電気ヒータ内反応管から外部の冷却管への熱移動および断熱材への熱移動などが起こり温度を低下させたと考えられる。この問題を解決するため、電気ヒータ出口の断熱材とステンレス管の間にリボンヒータを巻いて加熱した。Fig.7 に、改善後の試験結果を示す。リボンヒータの設定温度を T_r を 633 K とすることで、反応管の各部温度差を ± 3 K 程度にすることができた。断熱材への熱の移動が温度低下の最大の原因であることがわかった。

Fig.8 は、高压ポンプより流量 4.0 cc/min で水を流し、管内圧力を 8 MPa とした場合の温度分布である。水の温度は、混合部ではまだ基準温度に達していない。混合部から 800 mm ほど過ぎたところからは一定の温度を保って

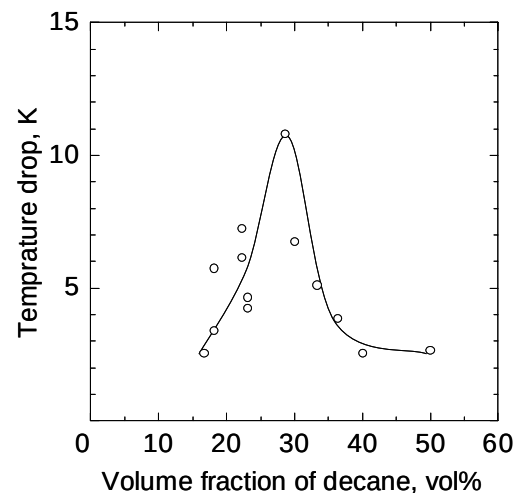


Fig.6 Effect of decane volume fraction on temperature drop due to reaction.

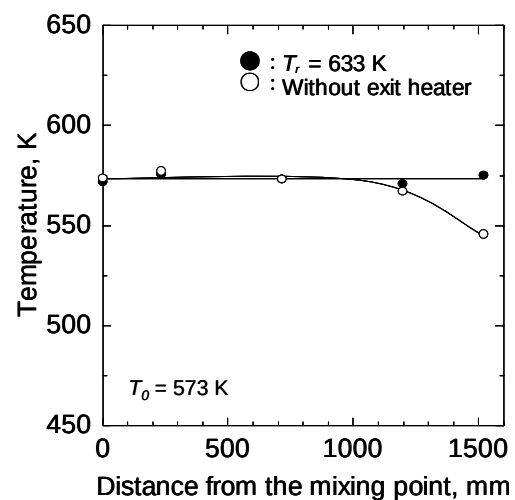


Fig.7 Temperature profile along the tubular reactor.

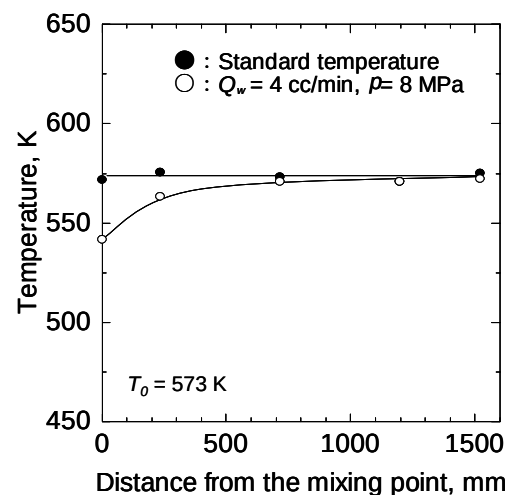


Fig.8 Temperature profile along the tubular reactor.

いる。圧力が 8 MPa における水の沸点は 568.1 K である。蒸発潜熱吸収の影響が混合部付近にまで現れ、温度が低下していると考えられる。

Fig.9 に、圧力 8 MPa、水流量 4.0 cc/min、デカン流量 3.0 cc/min の場合の作動試験結果を示す。水とデカンが混合された後、測定位置#1 に達するまでに、水だけを流したときの温度まで加熱されている。その後、デカン—水試料の温度が減少し、水だけを流したときの温度分布との差は最大で 15 K であった。この間において吸熱反応が起こっていると考えられる。吸熱反応後、デカン—水試料の温度は上昇し、再び水だけを流したときの温度に達すると推察される。しかしながら、本実験条件では反応管出口温度が水だけを流した場合の温度より 10.4 K 低く、反応管内で反応が終了していない可能性が残ってしまった。反応処理後に回収された排液は、水と油の 2 層に分かれていた。このことから、反応が十分でなく、炭素数の多い炭化水素が多く残っていたことがわかる。一方で、反応により気体成分が発生することも確認された。本実験条件は総流量が大きすぎたため、反応が終わる前に反応管を試料が通過してしまったと考えられる。また混合部にまで蒸発による温度低下の影響が現れている点も、反応管内で反応が終わらなかった原因のひとつなので、今後実験装置の改善と試料流量の制限が必要である。水だけを流した状態で温度分布が平坦になるようにし、その後に同温のデカンを流すことによって、吸熱反応時の降下温度を測定する予定である。また、試料の総流量を減らすことで反応管内の試料滞在時間を長くし、確実に反応を終了させる。その後、ガス分析器を用いた排出ガス組成の分析を行う。

4. 結言

廃有機物を超臨界水処理して得られる可燃性物質の燃焼技術確立することを目的とし、連続超臨界水処理装置を開発した。基礎実験として、デカン—水の吸熱反応が起こる温度および蒸気圧の測定実験および連続超臨界水処理装置の作動試験を行った。得られた結果を列挙する。

- 1) デカン—水混合液の吸熱反応はイオン積が最大となる 570 K 近傍で活発に起こる。
- 2) 量論比より水を過剰に投入することで反応が促進される。
- 3) 連続超臨界水処理装置の反応管内で吸熱反応が起こっていることが確認された。また、

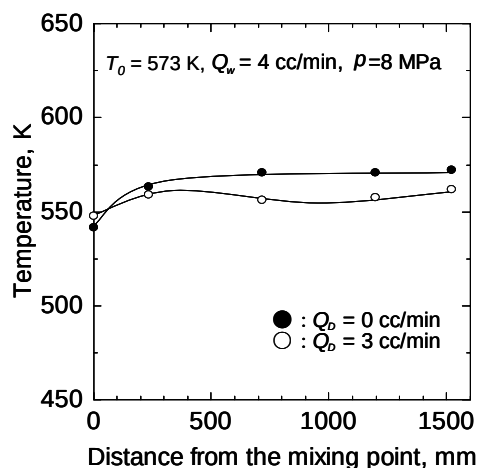


Fig.9 Temperature profile along the tubular reactor.

反応により気体成分が発生することが確認された。

謝辞

本研究は、学術フロンティア推進事業共同研究プロジェクトの一部として行われた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Y. Arai, Fundamentals and Applications of Supercritical Fluids, Techno system (2002)
- 2) M. D. Bermejo, M. J. Cocer, F. Fernandez-Polanco, "A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water", Fuel, Vol. 83 (2004) 195 -204
- 3) K. Nakagawa, K. Hosino, T. otani, T. Asahina, T. Hiaki, M. Murata, T. Tuji, "Corrosion of SUS316L in Super Critical Water Environmental", 鑄造工学, Vol.78 No.4 (2006) 181 -186
- 4) H. Nakayama, M. Hirota, S. Koide, K. Shinoda, "Flow Characteristics in a Counter-Flow Type T-junction", Therm Sci Eng Vol.13 No.2 (2005) 17 -23